Kurze Zusammenstellung der wichtigsten Nitrosoverbindungen und einige Versuche zur Darstellung der Nitrososalicylsäure.

Chemische

Inaugural-Dissertation

welche mit Genehmigung der

Philosophischen Facultät der Universität Breslau

zur Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Montag den 18. August 1879

Mittags 11 Uhr

in der Aula Leopoldina

gegen die Herren Opponenten

Dr. phil. Josef Klein, Dr. phil. Alexander Adler,
Dr. phil. Isidor Lewkowitsch

öffentlich vertheidigen wird

August Weingärtner.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Druck der O. Opitz'schen Buchdruckerei in Namslau.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. V. v. Richter

ehrerbietigst

gewidmet.

Während die Verbindungen, welche die Nitrogruppe enthalten, schon seit langer Zeit Gegenstand der Untersuchung waren, hat erst seit kurzer Zeit das Studium der Körper begonnen, welche durch die um ein Atom Sauerstoff ärmere Nitroso-Gruppe charakterisirt sind.

Bei dem großen theoretischen Interesse, welches diese Verbindungen bieten, war es natürlich, daß, als die Anregung einmal gegeben war, fast gleichzeitig mehrere Chemiker anfingen, sich mit ihnen näher zu beschäftigen und ihr Studium schnell gefördert wurde. Da nun ihre Zahl schon jetzt nicht unbedeutend und ihre Litteratur ziemlich zerstreut ist, hielt ich es nicht für unzweckmäßig, in Folgendem eine kurze Zusammenstellung der wichtigsten und ihrer Haupteigenschaften zu versuchen. Da weiterhin noch von keiner aromatischen Säure des Nitrosoderivat bekannt war, stellte ich zur Darstellung der Nitrososalicylsäure Versuche an, über welche ich ebenfalls kurz berichten will.

I. Beschreibung der Nitrosoverbindungen.

A. Geschichtliches.

Die erste Notiz von der Darstellung einer Nitrosoverbindung findet sich bei Laurent, der sowohl durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtylamin, wie auch durch Reduction des Nitronaphtylamins das Nitrosonaphtylamin dargestellt haben will. Doch läßt sich aus theoretischen Gründen, besonders aus der zuzweit angegebenen Entstehungsweise folgern, daß es sich hier nicht um eine Nitroso-, sondern um eine Azoverbindung handelte. Wol der erste, welcher eine wirkliche Nitrosoverbindung erhielt war A. Baeyer, der durch Einwirkung von Salpetersäure oder salpetriger Säure aus der Hydurilsäure[1]) den Nitrosomalonylharmstoff und bald darauf aus diesem die Nitrosomalonsäure[2]) darstellte. Kurze Zeit nachher gelang es Geuther[3]) aus dem salzsauren Dimethylamin mittelst salpetrigsaurem Kali gemäß der Gleichung $(CH_3)_2\,NH, HCl + KNO_2 = (CH_3)_2NNO + KCl + H_2O$, das Nitrosodimethylamin, zu erhalten. An selbiger Stelle spricht Geuther die Vermuthung aus, daß das gelbe Oel, welches A. W. Hofmann bei Darstellung des Methylalkohol aus Methylamin durch Einwirkung von salpetriger Säure erhielt, wol nichts anderes gewesen sein mochte, als Nitrosodimethylamin, entstanden aus Dimethylamin, welches als Verunreinigung vorhanden war.

Der nächste, welcher auf diesem Gebiete weiter arbeitete, war Heintz[4]), dem die Synthese der Nitrosodiglycolamidsäure durch Einwirkung von nascirender salpetriger Säure auf Diglycolamidsäure glückte.

Der Streit, der zwischen Heintz und Geuther über die Bildung des Nitrosodimethylamins durch Nitrosirung des Trimethylamins entstan-

---

[1]) Annal. 127.

[2]) Annal. 131.

[3]) Annal. 128.

[4]) Annal. 138.

den war, die ersterem Geuthers Angabe zuwider nicht gelingen wollte, wurde durch eine Arbeit des letzteren beigelegt, welche zeigte, daß salpetrige Säure zwar nicht bei gewöhnlicher Temperatur, wol aber bei längerem Erhitzen in gedachter Weise auf Trimethylamin einwirkt.

Es folgt jetzt eine Reihe von Arbeiten, welche für die Kenntniß der Nitrosokörper von größter Wichtigkeit waren, die Untersuchungen hauptsächlich Baeyer's über die Nitrosoderivate der aromatischen Gruppe.

Als Repräsentanten der vielen Verbindungen dieser Art können Nitrosodimethylamin, Nitrosonaphtalin und Nitrosophenol betrachtet werden. In der Erwartung nach Analogie der oben angeführten Umsetzung zwischen salpetriger Säure und Trimethylamin aus Dimethylanilin des Nitrosomonomethylanilin darstellen zu können, ließ Baeyer[1]) auf eine Lösung von gleichen molekularen Mengen Dimethylanilin und Amylnitrit in Alkohol starke Salzsäure einwirken, gelangte aber nicht zu dem erwarteten Resultate, sondern fand, daß die Reaction nach folgender Gleichung verlaufen war:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} N + NO_2H = N \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_4NO \\ CH_3 \end{matrix}\right. + H_2O$$

also Nitrosodimethylanilin sich gebildet hatte. Die Darstellung des Nitrosonaphtalins[2]) gelang nicht auf so einfache Weise.

Freie salpetrige Säure wirkte auf Naphtalin gar nicht ein, die Gegenwart von Schwefelsäure war nutzlos wegen der Bildung von Sulfosäuren; daß auch die Anwendung von NOBr. oder NOCl keinen Erfolg gehabt hatte, lag jedenfalls daran, daß das schon gebildete Nitrosoderivat durch zu gleicher Zeit freigewordenes Brom zersetzt worden war. Baeyer ließ nun, letzteres zu vermeiden, das NOBr. nicht auf das freie Naphtalin, sondern auf Quecksilbernaphtyl in einer Lösung von Benzol wirken und erhielt so, nachdem sich erst eine reichliche Menge Quecksilbernaphtylbromür ausgeschieden hatte, das Nitrosonaphtalin in braunrothen Krystallwarzen, die, gereinigt, ein gelbes, körniges Krystallpulver darstellten. Das Nitrosobenzol wurde auf dieselbe Art zu erhalten gesucht, konnte aber nicht isolirt werden, so daß man sich begnügen mußte, durch verschiedene Reactionen sein Vorhandensein in der Lösung zu constatiren. Die Darstellung des Nitrosophenols gelang fast gleichzeitig auf zweierlei Weise. Baeyer zeigte erstens[3]), daß das Nitrosodimetylanilin durch Kochen mit sehr

---

[1]) Berl. Ber. 1874, 809.
[2]) Berl. Ber. 1874, 1638.
[3]) Berl. Ber. 1874, 963.

verdünnter Kalilauge in Dimethylamin und Nitrosophenol zerfällt, zweitens stellte er es synthetisch dar durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali und Essigsäure auf eine sehr verdünnte, gut abgekühlte Phenollösung, wobei sich das Nitrosoproduct nach etwa 12 Stunden in bräunlichen Krystallen abschied, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden konnten. Es diente diese Methode später zur Darstellung sehr vieler Nitrosophenole.

Des Einleitens von salpetriger Säure zum Zwecke der Einführung der Nitrosogruppe bedienten sich Stenhouse und Groves bei Darstellung des Nitrosoorcins, vor allem aber Fischer[1]), bei seinen Arbeiten über Nitrosoacetanilid und ähnliche Verbindungen. Einen neuen Weg schlugen mit gutem Erfolge Stenhouse und Groves ein, indem sie eine Lösung von Nitrosylsulfat in Schwefelsäure als Nitrosirungsmittel benutzten. Sie ließen das Reagens mittelst eines Scheidetrichters langsam unter dem Niveau der Lösung der zu nitrosirenden Substanz eintreten, weil sonst ein großer Theil der sich augenblicklich entwickelnden salpetrigen Säure unbenutzt entweicht, und erzielten auf diese Weise fast die theoretische Ausbeute an Nitrosoproducten.

In letzter Zeit entdeckte V. Meyer wichtige neue Nitrosoverbindungen, indem er erstens durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali und Schwefelsäure auf die Nitroverbindungen der sekundären Alkoholradicale[2]) die sogenannten Pseudonitrole, und durch dasselbe Verfahren aus dem[3]) Acetessigäther, Nitrosoacetessigäther, Nitrosopropionsäure und andere ähnliche Verbindungen darstellte.

Schließlich mögen noch zwei sonderbare Fälle der Bildung von Nitrosoverbindungen erwähnt werden. Während bekanntlich die Monamine durch Entwickelung von salpetriger Säure unter Abspaltung von Stickstoff in Hydroxylderivate verwandelt werden, erhält Linnemann bei der auf diese Weise vorgenommenen Darstellung des Propylalkohols etwas Nitrosodipropylamin. Da er angiebt, sich von der Reinheit der angewendeten Substanz mit größter Genauigkeit überzeugt zu haben und so die Annahme der Gegenwart von Dipropylamin ausgeschlossen ist, kann man die Bildung des Nitrosodipropylamins nur durch interimistisches Entstehen von salpetrigsaurem Propylamin und erfolgende Abspaltung von Wasser und Stickstoff nach folgender Gleichung erklären.

---

[1]) Ber. 1877, 407.

[2]) Ann. 175 und 180.

[3]) Berl. Ber. 1878, S. 321 und 692.

$$\left.\begin{matrix} C_3H_5NH_2, HNO_2 \\ C_3H_5NH_2, HNO_2 \end{matrix}\right. = 2N + 3H_2O + \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ NO \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

Was den zweiten Punkt betrifft, so giebt Limpach an, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Stearolsäure die Nitrosopelargonsäure erhalten zu haben, erwähnt aber in Betreff ihrer Eigenschaften nur, daß sie mit der von Chiozza auf dieselbe Weise aus dem Mandelöl dargestellten, übereinstimme. Leider war es mir nicht möglich, die Abhandlung von Chiozza zu erlangen, um dort das Nähere nachlesen zu können; jedenfalls wäre die Entstehung eines Nitrosoproducts durch Einwirkung von Salpetersäure auf Fettsäuren sehr merkwürdig.

B. Beschreibung der Nitrosoverbindungen.

Wir sahen oben, daß durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Trimethylamin das Nitrosodimethylamin, aus Dimethylanilin hingegen das Nitrosodimethylanilin gebildet wurde; Reactionen, welche nur nach folgenden Gleichungen verlaufen sein konnten.

1) $(CH_3)_3N + HNO_2 = (CH_3)_2NNO + CH_4O$

2) $\left.\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N + HNO_2 = \left.\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_6H_4NO \end{matrix}\right\} N + H_2O.$

Die Stellung der Nitrosogruppe ist also in beiden Verbindungen eine verschiedene, denn das eine Mal ist sie an Stickstoff, das andere Mal an Kohlenstoff gebunden. Da nun die Eigenschaften der einzelnen Nitrosoverbindungen, je, nachdem sie die Nitrosogruppe in der einen oder andern Stellung enthalten, sehr bedeutend verschiedene sind, so können sie nach diesem Kriterium in zwei Klassen getheilt werden. Für die, welche die Nitrosogruppe an Stickstoff gebunden, enthalten, führte O. Witt den Namen Nitrosamine ein, für die andern möchte vielleicht der Name Nitrosocarbine passend sein.

α) Eigenschaften der Nitrosamine.

Die Nitrosamine entstehen aus den sekundären Aminen durch Einwirkung von salpetriger Säure. So lieferte z. B. Dimethylamin das Nitrosodimethylamin nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} NH + HNO_2 = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} NNO + H_2O$$

Als ein Ausnahmefall, der auch noch keine Analogie gefunden hat, ist die Bildung des Nitrosodimethylamins aus dem Trimethylamin zu betrachten. Die Art und Weise, wie man die salpetrige Säure

einwirken lassen kann, ist verschieden. So läßt man entweder das salzsaure Salz der Basen auf salpetrigsaures Silber, salpetrigsaures Kalium oder Aethylnitrit einwirken nach der Gleichung:

$$R_2NH, HCl + AgNO_2 = R_2NNO + H_2O + AgCl,$$

oder setzt bei Anwendung der freien Base die salpetrige Säure durch eine andere Säure in Freiheit. Oft war es empfehlenswerth, die salpetrige Säure gasförmig einzuleiten, wie denn auch Fischer auf diese Weise bei Nitrosirung der säureradicalhaltigen Imidbasen, wie des Oxanilids, gute Resultate erzielte. Uebrigens ist dieses Verfahren nicht immer anwendbar; Borodin[1]) vermochte z. B. das Nitrosoamarin, welches er mittelst salpetrigsaurem Kalium und Säure leicht erhielt, so nicht darzustellen. Was die äußere Beschaffenheit der Nitrosamine betrifft, so sind sie bis auf wenige, z. B. das Nitrosodimethylamin, fest und durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Gemeinsam ist ihnen die gelbe Farbe, wovon nur die Nitronitrosoderivate eine Ausnahme machen, die in festem Zustande fast farblos sind, in Lösungen aber eine schöne blaue Farbe zeigen.

Alle diese Verbindungen haben einen niedrigen Schmelzpunkt und verpuffen, über denselben hinaus erhitzt, ziemlich stark. Gemeinsam ist allen, die bis jetzt darauf hin untersucht sind, die nach ihrem Entdecker Liebermann benannte, bei den meisten Nitrosoverbindungen eintretende Reaction, mit Phenol und Schwefelsäure schöne Farbenerscheinungen zu geben.

Ein gleiches Verhalten zeigen sie fernerhin gegen Reductionsmittel. Die Nitrosogruppe wird nicht in die Amidogruppe umgewandelt, sondern es wird unter Regenerirung der ursprünglichen Verbindung Stickoxyd abgespalten[2]). Wird als Reductionsmittel Natriumamalgan angewandt, so tritt statt des Stickoxyds oft Ammoniak[3]) auf. Als Reductionsmittel wirkt manchmal schon Alkohol in der Wärme ein, so wird nach Zeidlers[4]) Angabe beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Nitrosocarbazol Carbazol regenerirt.

Im Allgemeinen sind die Nitrosamine ziemlich beständige Verbindungen, nur Nitrosooxanilid und die ihm ähnlichen zersetzen sich an der Luft, genanntes sogar, wenn es über Schwefelsäure steht. Ihr Verhalten gegen Säuren ist kein einheitliches. Während die einen durch Salpetersäure zersetzt werden, löst dieselbe die Nitrosodiglykola-

---

[1]) Berl. Ber. 1875, 933.

[2]) Fischer Berl. Ber. 1875, 895.

[3]) Witt Berl. Ber. 1875, 855.

[4]) Ann. 191.

midsäure[1]) und ebenso das Nitrosoguanidin[2]) unzersetzt auf und verwandelt andrerseits das Nitrosocarbazol[3]) zu Nitroverbindungen des Carbazols. Durch Schwefelsäure werden die einen z. B. Diphenylnitrosamin[4]) unter Abgabe von Stickoxyd zersetzt, andere wie Phenylglycolnitrosamin[5]) sind auch in concentrirter unzersetzt löslich. Gegen salpetrige Säure scheinen sie beständig zu sein, wie dies z. B. Schiff[6]) von dem Nitrosoamarin hervorhebt.

Salzsäure wirkt wahrscheinlich auf alle unter Abspaltung der Nitrosogruppe zersetzend ein, wie es Geuther und Witt für Diphenylnitrosamin und das Biäthylnitrosamin gezeigt haben. In gleicher Weise wirkt auch Anilin und alkoholische Kalilauge auf die Nitrosamine; so erhielt Witt[7]) aus Nitrodiphenylnitrosamin das Nitrodiphenylamin nach der Gleichung:

$$C_{12}H_9N_3O_3 + KOH = C_{12}H_{10}N_2O_2 + KNO_2.$$

Daß freies Jod auf Nitrosamine einwirke, ist bis jetzt nur vom Nitrosoguanidin[8]) bekannt. Fassen wir noch einmal kurz das über die Nitrosamine Gesagte zusammen, so kommen wir zu folgenden Resultaten: Die Nitrosamine entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Imidbasen, sie sind ausgezeichnet durch ihre Krystallisationsfähigkeit und verpuffen über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt; alle zeigen die Liebermann'sche Reaction, durch reducirende Agentien wie durch die meisten Mineralsäuren werden sie unter Abspaltung von Stickoxyd mit wenigen Ausnahmen zersetzt.

β) Beschreibung der Nitrosocarbine.

Zur Darstellung der Nitrosocarbine können ebenfalls, wie zu der der Nitrosamine, Amylnitrit oder salpetrigsaures Kali nebst Säure benutzt werden. Die gasförmige salpetrige Säure ist nicht überall anwendbar, sie giebt z. B. beim Einleiten in eine Lösung von Phenol nicht Nitrosophenol, sondern salpetersaures Diazophenol.

Der Verbindung NOBr bediente sich Baeyer zur Darstellung des Nitrosonaphtalins und Nitrosobenzols, indem er sie auf Quecksilber-

---

[1]) Heintz, Ann. 128.
[2]) Jousselin. Compt. vendu 1877, 485.
[3]) Zeidler, Ann. 191.
[4]) Witt, Berl. Ber. 1875, 855.
[5]) Schwebel. Berl. Ber. 1878, 1135.
[6]) Schiff. Berl. Ber. 1875, 955.
[7]) Berl. Ber. 1878, 1309.
[8]) v. Rechenberg. Berl. Ber. 1878.

naphtyl- und Phenyl einwirken ließ. Eine Methode, welche besonders bei der Darstellung der Nitrosophenole schnell alle andern verdrängte, war die von Stenhouse und Grove entdeckte, nämlich die Anwendung des Nitrosylsulfat's in einer Lösung von Schwefelsäure. Es gelang ihnen nach dieser Weise fast die theoretische Ausbeute an Nitrosoproducten zu erzielen.

Wenn gleiche moleculare Mengen von Phenol und salpetrigsaurem Kali oder Nitrosylsulfat auf einander wirken, so verläuft die Reaction einfach nach der Gleichung:

$$C_6H_5OH + HNO_2 = C_6H_4{}^{NO}_{OH} + H_2O;$$

anders verhält es sich bei dem Orcin. Das Orcin nimmt beim Nitrosiren zwei Nitrosogruppen auf; ist die Menge der vorhandenen salpetrigen Säure unzureichend, so bildet sich nicht Mononitroorcin, sondern der eine Theil des Orcins bleibt unangegriffen zurück. Analoger Weise bildet das Phloroglucin das Trinitrosophloroglucin. Es kann also bei der Bildung der Nitrosophenole die Regelmäßigkeit constatirt werden, daß das Vorhandensein je einer Hydroxylgruppe je einer Nitrosogruppe den Eintritt erleichtert, während es anderseits bis jetzt nicht gelungen ist, in ein Phenol mit ein oder zwei Hydroxylgruppen mehr, als eine resp. zwei Nitrosogruppen einzuführen.

Erfolgt die Bildung eines Nitrosocarbins, so lagert sich die Nitrosogruppe stets an ein Kohlenstoffatom, welches noch mit zwei andern Kohlenstoffatomen[1]) in Verbindung steht und es scheint überhaupt die Möglichkeit des Eintritts einer Nitrosogruppe bedingt zu sein durch die Möglichkeit, sich in angegebener Weise zu stellen. Die einzige Ausnahme von dieser Regel, die das Nitrosoaceton macht, ist nur eine scheinbare, denn das Nitrosoaceton ist nicht dargestellt worden durch Nitrosirung des Acetons, sondern ist ein Spaltungsproduct des Nitrosoacetessigäthers, in welchem die Stellung der Nitrosogruppe obiger Regel entspricht.

$$\begin{array}{l} H\!-\!\!\!\quad\;\; CO\!-\!CH_3 \qquad\qquad |\;\overline{+\;HO}\;|\;H = \\ \quad\;\; C\!-\;|\;\overline{CO\!-\!O\;|\;C_2H_5} \\ NO \end{array}$$

$$= CO_2 + C_2H_5OH + CH_3\!-\!CO\!-\!CH_2NO.$$

Demgemäß würde sich auch leicht erklären, daß bei Nitrosirung des Dimethylanilins die Nitrosogruppe in den Benzolkern und nicht in die Methylgruppe eintritt, daß also die Verbindung

---

[1]) Beisp. dafür sind: $CH_3\!-\!CH(NO)\!-\!COOH$ Nitrosopropionsäure und $CH_3\!-\!CO\!-\!CH(NO)\!-\!CH_2\!-\!CH_3$ Nitrosoacethylaonton,

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_6H_4NO\\CH_3\end{matrix}\right\}N, \text{ nicht aber } \left.\begin{matrix}CH_2NO\\C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\right\}N$$

entsteht.

Alle Nitrosocarbine sind feste, krystallisirbare Körper, letztere Eigenschaft kommt in besonders hohem Grade den von der Fettreihe abstammenden zu. Dieselben sind farblos bis gelb und haben Glasglanz, die der aromatischen Reihe angehörigen sind gewöhnlich gelb bis braun und zeigen oft Goldglanz; erhitzt, verpuffen sie je nach der Zahl der Nitrosogruppen mehr oder minder heftig, das Trinitrosophloroglucin schon beim Betupfen mit Schwefelsäure. Löslich sind die Nitrosocarbine in Aether und Alkohol, einzelne in starken Säuren ($C_{10}H_7NO$ in H_2SO_4), alle in Alkalien, mit denen die Nitrosophenole, vermöge ihres durch die Nitrosogruppe bedingten sauren Characters, Salze bilden. Aus diesen Salzen kann man Aether darstellen nach der Gleichung:

$$C_6H_4{}^{ONa}_{NO} + C_6H_5COCl = C_6H_4NO_1OC_6H_5CO + NaCl.$$

Die Liebermann'sche Reaction zeigen alle aromatischen Nitrosocarbine, nicht so alle die, welche der Reihe der Fettkörper angehören; einige der letzteren geben mit Phenol und Schwefelsäure gelbe bis rothe Färbungen, Nitrosopropionsäure, sowie ihr Aether zeigen gar keine derartige Reaction.

Durch reducirende Agentien werden die Nitrosocarbine, je nach der Stärke der Einwirkung in Azo- oder Amidoverbindungen übergeführt. So entsteht aus Nitrosodimethylanilin Nitrosophenylendiamin und aus Nitrosobenzol mittelst Zinn und Salzsäure Anilin. Nitrosooxindol und Nitrosodioxindol werden in die betreffenden Azooxyverbindungen verwandelt. Reducirend wirkt schon die salpetrige Säure, welche z. B. das Nitrosophenol in salpetersaures Diazophenol verwandelt. Auf dieses Verhalten gründet sich die Ansicht Baeyer's, daß die Bildung von Diazoproducten eine secundäre sei, der immer die von Nitrosoverbindungen vorausgehe. Daß alkoholisches oder schmelzendes Kali ähnlich wirken können, zeigten Jäger und Schraube, die so das Nitrosophenol[1]) in Azophenol und das Nitrosodimethylanilin[2]) in Tetramethyldiamidoazooxybenzol überführten.

Gemeinsam ist allen Nitrosocarbinen das Verhalten gegen Oxydationsmittel, durch dieselben wird stets die Nitrosogruppe in die

---

[1]) Jäger. Berl. Ber. 1875, 1499.
[2]) Schraube. Berl. Ber. 1875, 619.

Nitrogruppe verwandelt; so geht durch die Einwirkung von Ferricyankalium, übermangansaurem Kalium nnd Schwefelsäure oder verdünnter Salpetersäure Nitrosophenol in Nitrophenol und Nitrosonaphtol in Nitronaphtol über. Starke Salpetersäure wirkt zugleich oxydirend und nitrirend ein, und es geht unter ihrem Einfluß z. B. das Nitrosophenol in Binitrophenol über. Bemerkenswerth ist, daß Binitrosoorcin durch übermangansaures Kali und Schwefelsäure nicht zu Binitroorcin oxydirt, sondern total verbrannt, durch noch so verdünnte Salpetersäure aber sofort in Trinitoorcin übergeführt wird. Was die Beständigkeit betrifft, so zeigen die Nitrosocarbine kein einheitliches Verhalten. Nitrosophenol zersetzt sich, besonders wenn es nicht ganz rein ist, binnen kurzer Zeit; andere z. B. Nitrosodimethylanilin lassen sich vollkommen unzersetzt aufbewahren.

In ihrem Verhalten gegen Säuren zeigen sie einigen der Nitrosamine (z. B. Nitrosodiglycolamidsäure) gegenüber das abweichende Verhalten, daß sie nicht existenzfähig sind bei Gegenwart von Salpetersäure. Von der sapetrigen Säure wissen wir bereits, daß sie diazirend einwirkt. Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Nitrosophenole gegen Salzsäure. Wirkt Salzsäure[1]) auf eine ätherische Lösung von Nitrosophenol ein, so findet eine Reaction statt, die gemäß den beiden nachstehenden Gleichungen zu verlaufen scheint:

$$\text{I.}\quad C_6H_4\begin{matrix}OH\\NO\end{matrix} + 2HCl = C_6H_2Cl_2\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix} + H_2O$$

und:

$$\text{II.}\quad C_6H_4\begin{matrix}OH\\NO\end{matrix} + HCl + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + NO_2H.$$

Es resultiren nämlich Bichloramidophenol und Chlorphenol. Letzteres Resultat entspricht übrigens vollkommen der Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Diazokörper.

Anders verläuft die Reaction, wenn zum Lösen des Nitrosophenols Methyl- oder Aethylalkohol angewandt wurde. Es tritt dann ein Alkoholradical in die Hydroxylgruppe ein und es resultirt das methylirte oder äthylirte Derivat des Bichloramidophenols.

Die Alkalien geben, wie schon oben gesagt mit den Nitrosophenolen Salze, die im Ueberschuß von Alkali unlöslich sind. Das Nitrosodimethylanilin spaltet sich beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Dimethylamin und Nitrosophenol.

Durch Einwirkung von Brom auf die Nitrosocarbine entstehen Additionsproducte, welche in concentrirten Säuren löslich sind, aber durch concentrirte Kalilauge unter Bromabscheidung zersetzt werden.

---

[1]) Jäger. Berl. Ber. 1875, 898.

Mit den aromatischen Basen[1]) geben die **aromatischen** Nitrosocarbine, mit Ausnahme des Trinitrosophloroglucins moleculare Verbindungen, die durch Schönheit der Farbe und Krystallisation ausgezeichnet sind, aber sehr leicht in ihre Componenten zerfallen. — Anders als die freien Basen wirken die essigsauren Salze ein. Essigsaures Anilin verwandelt das Nitrosobenzol in Azobenzol, während das Nitrosophenol bei gleicher Behandlung zum Theil Oxyazobenzol, zum Theil einen noch wenig untersuchten Körper, Azophenin genannt, $C_{36}H_{29}N_5O$, bildet und ähnliche Resultate liefert das Nitrosonaphtol bei der Einwirkung des essigsauren Anilins oder Toluidins.

Wenn wir noch einmal das Wichtigste, was über die Nitrosocarbine gesagt ist, kurz recapituliren, so sehen wir folgendes: Die Natrosocarbine sind alle krystallinische Körper, sie sind löslich in den meisten Lösungsmiteln und haben zum Theil den Character von schwachen Säuren. Die Liebermann'sche Reaction geben nur die der aromatischen Reihe angehörigen. Eben diese geben mit freien aromatischen Basen Additionsproducte und erleiden durch die essigsauren Salze derselben tiefer gehende Umsetzungen. Bei Gegenwart von freien Säuren erleiden sie zumeist Zersetzung, die salpetrige Säure wirkt diazirend. Von den Nitrosaminen unterscheiden sich die Nitrosocarbine vor Allem dadurch, daß sie zu Amidoverbindungen reducirbar und zu Nitroverbindungen oxydirbar sind.

---

[1]) Berl. Ber. 1875, 1026.

II. Eigene Untersuchungen.

Zur Darstellung der Nitrososalicylsäure schienen drei Wege Erfolg zu versprechen, die Anwendung erstens des Nitrosylsulfates, zweitens des Kaliumnitrits und drittens der freien salpetrigen Säure. Nach den Erfolgen zu urtheilen, die Stenhouse und Groves bei Darstellung so vieler Nitrosophenole mittelst des Nitrosylsulfates erreicht hatten, schien es, daß die Anwendung ihres Verfahrens am ersten zum Ziele führen würde. Um den negativen Einfluß der Carboxylgruppe abzuschwächen, wurde nicht die freie Salicylsäure, sondern ihr Aethyläther angewandt.

Zehn Gramm salicylsaures Aethyl wurden in sechzig Gramm Eisessig gelöst unter starker Abkühlung mittelst eines Scheidetrichters sehr allmählich etwas mehr, als die berechnete Menge einer fünfzehnprocentigen Lösung von Nitrosylsulfat in concentrirter Schwefelsäure zugesetzt und der Kolben während der Operation fortwährend leicht geschüttelt. Bald schied sich unter lebhafter Rothfärbung ein dicker Krystallbrei aus, der aber, auf eine Thonplatte gebracht, mit Hinterlassung eines nur minimalen Rückstandes zerschmolz. Jedenfalls hatte die große Masse der Krystalle aus nichts anderem, als Eisessig bestanden, dem durch die vorhandene concentrirte Schwefelsäure Wasser entzogen worden war. Der kleine auf der Thonplatte zurückgebliebene Rückstand erwies sich als im kalten Wasser unlöslich und unter heißem schmelzbar. Da er stickstofffrei war, wurde seine Untersuchung nicht fortgeführt und der eingeschlagene Weg, da trotz der verschiedensten Abänderungen der Bedingungen andere Resultate nicht zu erzielen waren, überhaupt verlassen. Wurden statt der Essigsäure andere Lösungsmittel in Anwendung gebracht, so war das Resultat ebenfalls kein besseres, da entweder der Aether gar nicht angegriffen wurde, oder bei Anwendung von Schwefelsäure als Lösungsmittel schwarze harzige Massen resultirten, deren Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln eine Untersuchung nicht empfehlenswerth machte.

II. Ich wandte mich nun zu dem zweiten Verfahren, allerdings auch ohne zu dem gewünschten Resultate zu gelangen.

Wurde salicylsaures Natron in viel Wasser gelöst, eine ebenfalls stark verdünnte Lösung der berechneten Menge Kaliumnitrit zugefügt, und die salpetrige Säure durch allmählichen Zusatz von Essigsäure freigemacht, so färbte sich die Flüssigkeit unter Auftreten eines zugleich an Nitrophenol und Phenol erinnernden Geruchs roth, aber selbst nach tagelangem Stehn erfolgte keine Ausscheidung. Da möglicherweise das gebildete Nitrosoproduct in der Flüssigkeit gelöst sein konnte, wurde dieselbe stark angesäuert und mit Aether extrahirt, der dann beim Abdunsten eine mit schwarzem Harze durchsetzte Krystallmasse hinterließ, welche nach öfterem Umkrystallisiren aus heißem Wasser in langen weißen Nadeln erhalten wurde. Dieselben erwiesen sich als stickstofffrei und wurde nach der Reaction mit Eisenchloridlösung, sowie durch die Schmelzpunktbestimmung (der Schmelzpunkt wurde in drei Versuchen zu 153°, 154°, 154° gefunden) als fast völlig reine Salicylsäure erkannt.

Als einmal bedeutend mehr Kaliumnitrit — die dreifache Menge des berechneten — zugesetzt worden war, und zur Entbindung der salpetrigen Säure statt der Essigsäure eine Mineralsäure — die Salpetersäure — gedient hatte, schied sich beim Schütteln mit Aether, allerdings in nur sehr geringer Menge eine gelbe Substanz, die sich als stickstoffhaltig erwies, aus. Ich bemühte mich nun, dieselbe in größerer Menge darzustellen und fand nach vielen Versuchen, daß die Befolgung folgender Vorschriften die besten Resultate liefert:

Zehn Gramm salicylsaures Natron wurden in hundert Gramm Wasser gelöst mit einer Lösung von neunzig bis hundert Gramm käuflichen Kaliumnitrit in tausend Gramm Wasser zusammengebracht und nun ohne Umzurühren langsam etwas mehr, als die zur Zersetzung der Salze nothwendige Menge von Schwefelsäure oder Salpetersäure, die mit drei Theilen Wasser verdünnt wurde, zugesetzt. Es ist unbedingt nöthig, die Säuren verdünnt und, wie schon gesagt, recht langsam zuzusetzen, da sonst einmal eine stürmische Entwickelung von salpetriger Säure und somit ein bedeutender Verlust an dieser, zweitens aber Ausscheidung von Salicylsäure stattfindet, welche beim weiteren Arbeiten sehr hinderlich ist.

Sind die genannten Vorsichtsmaßregeln genau beobachtet, und bei niederer Temperatur am besten zwischen 0° und 10° C. gearbeitet worden, dann beginnt schon nach kurzer Zeit die Ausscheidung des oben erwähnten gelben Körpers. Läßt man jetzt die Flüssigkeit an einem kühlen Orte ein oder zwei Tage stehen, so bedeckt sich alsdann

der Boden des Gefäßes mit einer dicken Schicht goldgelber Krystallflitterchen, die von der überstehenden Flüssigkeit am besten durch Dekantation und Absaugen getrennt werden können. Die Ausbeute ist eine ziemlich unbefriedigende, denn es war nicht möglich, bei Anwendung von fünf Gramm Salicylsäure, mehr, wie höchstens zwei Gramm der erwähnten Substanz zu erhalten. Weder vermehrter Zusatz von Kaliumnitrit, noch ein Stehnlassen der abfiltrirten Flüssigkeit behufs weiterer Ausscheidung hatte Erfolg, da im ersten Falle eine starke Entwickelung von salpetriger Säure, im zweiten unter Ausscheidung von Harzen totale Zersetzung eintrat. Eine Kleinigkeit läßt sich allerdings noch aus der Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether abscheiden, doch war dies so wenig, daß auf die Gewinnung verzichtet wurde. Die neue Verbindung ist, frisch dargestellt, ein schön goldgelbes krystallinisches Pulver, welches aber an der Luft und sogar im Exsiccator über Schwefelsäure nach kurzer Zeit seinen Glanz verlor und sich dunkler färbte. Im Wasser ist es unlöslich, ebenso in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich dagegen in kohlensauren wie freien Alkalien und ebenso in Säuren, welch letzteres Verhalten zu seiner Reindarstellung benutzt wurde. Auf einem Platinblech erhitzt, verpufft es ziemlich stark, ebenso durch Stoß, Schlag und selbst gelindes Reiben mit harten Gegenständen. Es darf daher nicht etwa im Achatmörser gepulvert werden, sondern es muß dies durch sanftes Zerreiben zwischen Glanzpapier geschehen. Die Temperatur der Verpuffung wurde durch Erhitzen der Substanz in dünnwandigen Glasröhrchen bei Präparaten verschiedener Darstellung zu 168°, 169°, 167° und 170° C. gefunden. Mit Eisenchloridlösung giebt die Substanz eine schwache, hellrothe Färbung; die Liebermann'sche Reaction trat nicht ein. Mit Wasser, Alkalien und Säuren zersetzt sie sich besonders beim Kochen unter Stickstoffentwicklung. Wird sie in wenig Salzsäure unter gelinder Erwärmung gelöst, so krystallisirt beim Erkalten ihr salzsaures Salz in prachtvoll morgenroth gefärbten, büschelförmig vereinigten Nadeln aus. Dies Salz ist sehr unbeständig und wird schon durch Wasser wieder in seine Componenten zerlegt. Beim Erhitzen schmilzt es ohne zu verpuffen unter Zersetzung. Werden die Krystalle nicht schnell aus der Mutterlauge heraus genommen, so zersetzen sie sich unter Stickstoffentwicklung und Harzabscheidung.

Von anhaftender Salzsäure befreit man sie am besten durch Pressen zwischen Filtrirpapier und Trocknen über Natronkalk, doch lassen sie sich auch dann nur kurze Zeit unzersetzt aufbewahren.

Behufs der Analyse wurde die ursprüngliche Substanz auf folgende

Weise gereinigt. Nachdem sie zur Entfernung von Salzen, wie salpetersaures Kali, mehreremal durch Dekantation gewaschen worden war, wurde sie auf einem Saugfilter zur Befreiung von anhaftender Salicylsäure mit Alkohol, dann zu dessen Entfernung wieder mit Wasser behandelt, noch feucht in kohlensaurem Natron gelöst, die Lösung filtrirt, mit verdünnter Salpetersäure gefällt, wiederum mit Wasser gewaschen, abgesaugt und getrocknet. Die Analyse macht bedeutende Schwierigkeiten, da die Substanz erstens explosiv ist, zweitens aber eine so schwer verbrennliche Kohle hinterläßt, daß kleinste Mengen längere Zeit bedürfen, um auf hellglühendem Platinblech zu verbrennen. Daher konnten bei Anwendung von Kupferoxyd constante Resultate absolut nicht erzielt werden; (der gefundene Kohlenstoffgehalt schwankte zwischen 47 % und 52%) sogar wenn chromsaures Blei benutzt wurde, bedurfte es zu einer vollständigen Verbrennung der Substanz erstens einer ungewöhnlich langen Mischungsschicht und zweitens des Herüberleitens eines bedeutenden Quantums Sauerstoffgases.

Die mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale ausgeführten Analysen ergaben:

I. 0,3606 Substanz ergab:

0,6665 CO_2 und 0,119 H_2O

0,6665 CO_2 = 0,1817 C. Also 50,4 % C

0,119 H_2O = 0,013 H. Also 3,6 % H

II. 0,307 Substanz ergab:

0,5726 CO_2 = 0,1561 C. Also 50,86 % C

und 0,1007 H_2O = 0,0112 H. Also 3,62 % H

III. 0,2323 Substanz ergab:

0,4288 CO_2 = 0,1161 C. Also 50,35 % C

und 0,0803 H_2O = 0,009 C. Also 3,88 % H.

Wenn schon, wie oben gesagt, die Schwerverbrennbarkeit der Substanz die Kohlenstoffbestimmung zu einer schwierigen machte, so stellten sich noch viel bedeutendere Uebelstände heraus bei der Stickstoffbestimmung. Wurde dieselbe auf die gewöhnliche Dumas'sche Methode ausgeführt, das heißt, wurde die zur Austreibung der Luft nöthige Kohlensäure im Verbrennungsrohr selbst durch Erhitzen von primärem kohlensauren Natron erzeugt, so schien es unmöglich, die Luft völlig aus dem Rohre zu verdrängen; in Wirklichkeit aber wurde die Substanz durch die warme Kohlensäure und die sich entwickelnden Wasserdämpfe unter Stickstoffentwickelung zersetzt.

Ich benutzte deshalb als Verbrennungsrohr ein gewöhnliches Bajonnetrohr und verband dasselbe mit einem Kohlensäureentwickelungsapparate.

Das aus Marmor und Salzsäure bereitete Gas wurde zur Befreiung von mitgerissener Salzsäure durch eine concentrirte Lösung von doppelt kohlensaurem Natron und eine mit Schwefelsäure gefüllte Trockenflasche geleitet, außerdem wurden alle Vorsichtsmaßregeln angewendet, um die Gegenwart von Luft zu verhüten. So waren Korke wie Schläuche neu und gut eingefettet, und das Wasser, welches zur Verdünnung der Salzsäure diente, war, wie auch der Marmor, zur Vertreibung von Luft kurz vorher lange Zeit gekocht worden. Wenn nun auch nach stundenlangem Durchleiten von Kohlensäure immer noch durch Kalilauge nicht absorbirbare, Gasbläschen beobachtet wurden, so rührte das daher, daß die Substanz, wie man auch deutlich an der Veränderung der Farbe merken konnte, selbst durch kalte, trockene Kohlensäure eine theilweise Zersetzung erlitt. Die Analysen haben daher, obwohl sie unter sich nicht bedeutend differiren, immer nur einen relativen Werth.

Ihre Ergebnisse waren folgende:

I. 0,1793 g. Subst. gaben bei 734 mm. Druck und 16° C: 28 cbcm. feuchtes Stickgas oder d. h. 0,0297 g. N

Entsprechend 16,58 % N

II. 0,178 g. Subst. gaben bei 15,5° C und 747,8 mm. Druck: 25,6 cbcm. oder d. h. 0,02942 g. N

Entsprechend 16,56 % N

III. 0,1325 g. Subst. gaben bei 13° C und 753 mm. Druck: 20 cbcm. oder d. h. 0,02328 g. N

Entsprechend 17,57 % N

IV. 0,2774 g. Subst. gaben bei 19° C und 752 mm. Druck: 40,5 cbcm. oder d. h. 0,0457 g. N.

Entsprechend 16,47 % N.

Die Gesammtresultate der Analysen sind also:

C 50,4 %, 50,86 %, 50,35 %
H 3,6 %, 3,62 %, 3,88 %
N 16,58 %, 16,65 %, 17,57 %, 16,47 %.

Daraus ergiebt sich als Mittel:

C 50,54 % H 3,7 % N 16,77 %;

Zahlen, welche auf eine Verbindung von der Formel:

$$C_{14}\ H_{12}\ N_4\ O_6$$

stimmen würden.

			ber.	gef.
C 14	= 168	=	50,602 %	50,54 %
H12	= 12	=	3,61 %	3,7 %
N4	= 56	=	16,86 %	16,77 %
O6	= 96	=	28,928 %	
			100 %	

Die Eigenschaft der neuen Substanz, beim Kochen mit Wasser, Alkalien oder Säuren sich unter Stickstoffabgabe zu zersetzen, zeigt, daß sie ein Diazoproduct ist, und giebt zugleich ein Mittel in die Hand, zu bestimmen, ob der gesammte Stickstoff oder nur ein Theil desselben als Azostickstoff fungirt. Diese Bestimmungen wurden in einem Azotometer ausgeführt, welches aus einer umgekehrten Bürette bestand, die sich in einem mit Wasser gefüllten Cylinder befand und mit dem Entwickelungsgefäß, einem möglichst kleinen Reagensglas, durch einen gut eingefetteten Schlauch verbunden war. Vor Beginn der Operation wurden die Temperatur, der Stand des Barometers und des Wassers in der Bürette abgelesen, was auch am Schluß wiederum geschah. Das Füllen des Reagensgläschens geschieht am besten in der Art, daß man zuerst die Substanz in das Gläschen bringt, mit Wasser füllt, ein Stückchen Aetzkali zuführt und schnell den Pfropfen aufsetzt. Fast augenblicklich beginnt die Reaction, die später durch Erwärmen im Wasserbade unterstützt wird.

Das Ergebniß der Analysen war folgendes:

I. 0,3750 g. Subst. ergab 0,033 g. N Entsprechend 8,8 %. (Die Angaben über Temperatur und Luftdruck sind verloren worden.)

II. 0,23 g. Subst. ergaben 19,3 cbcm. N bei 746,8 mm. Druck und 16,5° C. Entsprechend 0,022 g. gleich 9,56 % N.

III. 0,086 g. Substanz ergaben 6,8 cbcm. N bei 753 mm. Druck und 23° C. Entsprechend 0,007548 g. N gleich 8,76 % N.

Das Mittel wäre 9,04 %.

Wir sehen also, daß ungefähr die Hälfte des Stickstoffs als Azostickstoff enthalten ist. Nun würde die obige Formel ganz gut der einer Diazodiamidosalicylsäure entsprechen;

$$C_{14}H_{12}N_4O_6 = C_6H_3\begin{matrix}CO_2H\\OH\end{matrix}\!\!-\!\underset{|}{N}N\,N\underset{|}{N}\!-\!C_6H_3\begin{matrix}CO_2H\\OH\end{matrix}$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad H \quad H$$

womit auch das Verhältniß des durch Zersetzen mit Kalilauge erhaltenen Stickstoffs — 9,04 % gefunden, gegen 8,43 berechneten — im Einklang stünde, doch widerspricht dieser Annahme das Ergebniß der Analyse des oben bereits beschriebenen Chlorwasserstoffsalzes.

Die Chlorbestimmmungen wurden auf zweierlei Weisen ausgeführt. Das eine Mal durch Verbrennung der Substanz im Rohr mit Natronkalk, das andere Mal einfach durch Zersetzen des Salzes mit Wasser.

Die Analysen ergaben:

I. 0,4977 g. Subst. gaben 0,3226 Ag. Cl. gleich 0,08003 Cl. Entsprechend 16,08 % Cl.

II. 0,5845 g. Subst. gaben 0,3817 Ag. Cl. gleich 0,0946 Cl. Entsprechend 16,18 % Cl.

III. 0,7211 g. Subst. gaben 0,4705 Cg. Cl. gleich 0,0116 Cl. Entsprechend 16,086 % Cl.

Das Mittel ist also:

$$\frac{16{,}08 + 16{,}18 + 16{,}086}{3} = 16{,}115\ \%.$$

Die Verbindung $C_{14}H_{12}N_4O_6(HCl)_2$ verlangt aber nicht 16,115 % Cl, sondern 17,53 %. Nun ist bei der Genauigkeit der Chlorbestimmung und bei der Sorgfalt, welche ich gerade auf diese Bestimmungen verwendete, die Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Gehalt (1,415 %) sicher zu groß, als daß sie durch Beobachtungsfehler erklärt werden könnte.

Die Annahme, daß sich die Diazodiamidosalicylsäure gebildet habe, ist also nicht die richtige, es scheint vielmehr ein Product entstanden zu sein, ähnlich jenen, wie sie Weselsky erhalten hat, in denen oft fünf oder sechs Benzolkerne condensirt sind, doch gelang es nicht, vermittelst der Ergebnisse der Analysen für eine solche Verbindung eine Formel zu berechnen. Da die Untersuchung des Körpers nach alledem eine sehr schwierige war, und auch kein weiteres Interesse zu bieten schien, da z. B. untersuchbare Spaltungsproducte durch Zersetzen mit Säuren oder Alkalien nicht erhalten wurden, wurde sie aufgegeben; zum Schluß sei noch bemerkt, daß die salzsaure Lösung mit Platinchlorid einen Niederschlag gab, dessen Analyse aber kein constantes Resultat ergab.

Es blieb jetzt noch der dritte Weg übrig, zu versuchen, ob die Darstellung der Nitrososalicylsäure durch Einwirken von gasförmiger salpetriger Säure auf Salicylsäure zu bewerkstelligen sei. Es ist dieses Mittel zur Einführung der Nitrosogruppe nicht blos von Fischer zur Darstellung von Nitrosaminen, sondern auch von Stenhouse und Groves u. a. zur Darstellung von Nitrosocarbinen, wie des Nitrosoorins angewandt worden. Die salpetrige Säure wurde, wie gewöhnlich aus Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 mittelst glasiger arseniger Säure dargestellt. Besonders wurde darauf geachtet, daß die Tempe-

ratur im Entwickelungskolben nicht über 70° C. stieg, und außerdem, um zu verhindern, daß Salpetersäure mit übergerissen wurde, noch eine leere Flasche vorgelegt. Als Lösungsmittel für die Orthooxybenzoesäure diente Eisessig und zwar wurden auf fünfzig Gramm Säure ungefähr zweihundertfünfzig Gramm Eisessig angewandt. Die Lösung erwärmte sich beim Einleiten der salpetrigen Säure ziemlich stark und nach etwa einer Stunde schied sich am Boden des Gefäßes eine gelbrothe, krümliche, krystallinische Masse aus. Dieselbe wurde abfiltrirt und das Filtrat in eiskaltes Wasser gegossen, worauf sich eine der obengenannten ähnliche Krystallmasse absetzte. Die beiden Portionen wurden jede für sich durch oftmaliges Lösen in heißem Wasser und durch Umkrystallisiren gereinigt, worauf aus beiden schöne, weiße, seidenglänzende Nadeln resultirten, die sich in der Folge als vollkommen identisch erwiesen.

Die Krystalle waren schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser, sowie in den andern gewöhnlichen Lösungsmitteln. Aus der alkalischen Lösung wurden sie durch Säuren wieder abgeschieden. Mit Eisenchloridlösung gaben sie eine blutrothe Färbung und mit Natrium erhitzt, Cyannatrium. Die Liebermann'sche Reaction trat nicht ein. Der Schmelzpunkt wurde nach öfterem Umkrystallisiren je nach dem Grade der Reinheit zwischen 226° C. und 228° C. gefunden. Die Ausbeute konnte eine reichliche genannt werden, da sie bis 65 % der angewandten Salicylsäure betrug. Die Analysen wurden ausgeführt mit chromsaurem Blei und vorgelegter blanker Kupferspirale. Sie ergaben folgende Resultate:

I. Angew. Subst. 0,3928 ergab:
$0,6621\ CO_2 = 0,1806\ C$ und $0,112\ H_2O = 0,0125\ H$
entsprechend 45,97 % C und 3,19 % H

II. Angew. Subst. 0,127 ergab:
$0,2122\ CO_2 = 0,0579\ C$ und $0,04\ H_2O = 0,0045\ H$
entsprechend 45,59 % C und 3,54 % H

III. Angew. Subst. 0,239 ergab:
$0,396\ CO_2 = 0,109\ C$ und $0,0612\ H_2O = 0,0068\ H$
entsprechend 45,6 % C und 2,85 % H.

Die nach der Methode von Dumas ausgeführte Stickstoffbestimung ergab aus 0,3154 Subst. 28,25 cbcm. feuchtes Gas, was einem Gehalt von 7,905 % entspricht.

Das Mittel aus diesen Analysen ist:

$$C = 45,72\ \% \quad H = 3,19\ \% \quad N = 7,905\ \%.$$

Nitrososalicylsäure ist die Substanz also nicht, denn die Formel: $C_7H_5NO_4$ verlangt: 50,29 % C 2,90 % H und 8,38 % N.

Dagegen stimmen die Resultate der Analyse auf die Zusammensetzung der Nitrosalicylsäure:

Ber.	Gef.
C 45,9	45,72 % C
H 2,73	3,19 % H
N 7,65	7,905 % N
O 43,72	
100.	

Da nun auch der Schmelzpunkt der erhaltenen Säure vollkommen mit dem der schwer schmelzbaren Nitrosalicylsäure (Schmelzpunkt 228°) übereinstimmt und die Färbung durch Eisenchloridlösung bei beiden eine gleiche ist, so ist kein Zweifel, daß diese wirklich entstanden ist. Die Erklärung der Entstehung der Nitrosäure lag nahe durch die Vermuthung, daß die Vorsichtsmaßregeln zum Zurückhalten der mitgerissenen Salpetersäure doch nicht vollkommen genügt hätten, und daß durch Salpetersäure die schon gebildete Nitrososäure weiter oxydirt worden sei. Bei Wiederholung des Versuchs wurde, um diese Uebelstände zu vermeiden, das salpetrigsaure Gas zuerst durch eine mit Asbest gefüllte Flasche und dann noch durch ein Rohr geleitet, welches mit Stückchen von trockenem Kaliumnitrit angefüllt war. Da trotzdem das Resultat dasselbe blieb, es aber kein Kriterium dafür giebt, ob jetzt die eingeleitete salpetrige Säure wirklich salpetersäurefrei war, läßt sich nicht entscheiden, ob oben genannter Grund die Bildung der Nitrosalicylsäure bedingte oder ob diese durch den Einfluß der reinen salpetrigen Säure erfolgte. Während ich mich mit dieser Arbeit beschäftigte, veröffentlichte Hübner in den Ann. seine große Arbeit über die Nitrosalicylsäuren. Er stellte unter anderem die schwerschmelzbare Nitrosalicylsäure auch dar durch Einwirkung des durch Erhitzen von salpetersaurem Blei erhaltenen Gases (Hübner schreibt es $\left.\begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}\right\} O$) auf in Eisessig gelöste Salicylsäure und fand, daß bei dieser Art des Verfahrens die schwerschmelzbare Säure allein entsteht, oder wenigstens in sehr geringem Maße von der leicht schmelzbaren isomeren verunreinigt ist. Auf gleiche Weise scheint die Einwirkung durch Einleiten von salpetriger Säure verlaufen zu sein. Es wurden beide Methoden, welche Hübner zur Trennung der beiden Nitrosalicylsäuren angab, angewandt, doch war es nicht möglich, die Anwesenheit der leicht schmelzbaren Säure zu constatiren, was übrigens, wie ja auch Hübner sagt, durch die Gegenwart der vielen Essigsäure sehr bedeutend erschwert wird.

Die über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Salicylsäure angestellten Versuche hatten also nicht den gewünschten Erfolg; wir sahen, daß das eine Mal ein Diazoamidoproduct, das andere Mal die schwerschmelzbare Nitrosalicylsäure resultirte.

Leider bin ich für jetzt verhindert, mich weiter mit diesem Gegenstand zu beschäftigen, werde aber, sobald es mir die Umstände erlauben, neue Versuche zur Darstellung der Nitrososalicylsäure anstellen.

Lebenslauf.

Ich, August Weingärtner, Sohn des Pastor Weingärtner und seiner Frau Lydia geb. Quaas, bin geboren 1855 den 11. September zu Breslau. Nachdem ich die Vorschulklassen und das Gymnasium zu Maria-Magdalena besucht und 1874 mein Abiturientenexamen gemacht hatte, studirte ich in Erlangen, Leipzig und Breslau. Während der 10 Semester meiner Studienzeit genoß ich den Unterricht der Herren: Gorup-Besanez, Lommel, Röß, Credner, Drechsel, Knop, Kolbe, E. v. Meyer, Sachse, Schuster, Wiedemann, Zirkel, Zöllner, Cohn, Dorn, Löwig, O. E. Meyer, Polek, v. Richter, Römer. Meine Arbeit machte ich im Laboratorium des Herrn Geheimrath Löwig unter Leitung des Herrn Professor V. v. Richter.

Sämmtlichen Herren, besonders den beiden letztgenannten sage ich an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank.

Thesen.

1. Die Möglichkeit der Bildung eines Nitrosocarbins ist dadurch bedingt, daß die Nitrosogruppe sich an ein mittelständiges Kohlenstoffatom anlagern kann.
2. Die Erklärung, welche H. Kolbe für die Structur des Benzols giebt, deutet die Isomeriefälle ebenso leicht, wie die von A. Kekulé vertretene Ansicht.
3. Ebenso wie der Studirende der Naturwissenschaften als Doctorandus in Philosophie und Latein geprüft wird, wäre es wünschenswerth, daß der Philologe und Philosoph seine naturwissenschaftliche Bildung durch ein Examen bekundete.